

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 57057824
PUBLICATION DATE : 07-04-82

APPLICATION DATE : 20-09-80
APPLICATION NUMBER : 55131006

APPLICANT : SAKAI KAGAKU KOGYO KK;

INVENTOR : KISHIMOTO HIDEAKI;

INT.CL. : C21C 7/076

TITLE : COVERING AGENT FOR SURFACE OF MOLTEN STEEL

ABSTRACT : PURPOSE: To maintain bulkiness at high temps. and achieve both effects of cleaning by refining and heat insulation by forming the porous foam coated with respective materials of basic, acidic or Al_2O_3 base for controlling m.p. and slag making speeds into hollow grains by the heat of molten steel.

CONSTITUTION: The granules coated with a mixture consisting of 40~90 a basic material, 5~50 an acidic or Al_2O_3 base material ≤ 30 a material for controlling m.p., and ≤ 15 a material for controlling slag making speed on the surfaces of 2~ 30 porous foam by pts.wt. by means of a binder. The molten steel surface covering agent which assumes a hollow state when this is heated to 900~1,300°C. Here, the porous foam is pearlite or the like, and if it is below the lower limit, it is insufficient as a nucleus for the granules, and above the upper limit, the absolute amt. of the covering layer is insufficient. The basic material is CaO or the like, and if it is below the lower limit, the effect of cleaning by refining is low, and above the upper limit, the m.p. rises high. The m.p. control agent is fluorite or the like and if it is above the upper limit, the degradation in heat insulation effect, and the increased erosion of refractories and the like occur.

COPYRIGHT: (C)1982,JPO&Japio

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—57824

⑨ Int. Cl.³
C 21 C 7/076

識別記号

庁内整理番号
7333—4K

⑬ 公開 昭和57年(1982)4月7日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ 溶鋼表面被覆剤

神戸市須磨区行平町1丁目3番
2号

⑯ 特 願 昭55—131006

⑰ 発 明 者 岸本秀明

⑱ 出 願 昭55(1980)9月20日

明石市西明石町5丁目13番33号

⑲ 発 明 者 本田士郎

⑱ 出 願 人 坂井化学工業株式会社

神戸市垂水区神陵台7丁目13番
28番号

神戸市須磨区大池町3丁目1番
26号

⑳ 発 明 者 谷口一昭

㉑ 代 理 人 弁理士 長石義雄

明 細 書

1. 発明の名称

溶鋼表面被覆剤

2. 特許請求の範囲

- (1) 多孔質発泡体2〜30重量部の表面に、塩基性物質40〜90重量部、酸性物質もしくは Al_2O_3 質物質5〜50重量部、融点調整用物質30重量部以下、溶化速度調整用物質15重量部以下から成る混合物を、バインダーを用いて被覆した造粒物で、900°C〜1300°Cに加熱したときに中空状態になる、溶鋼表面被覆剤。

- (2) 特許請求の範囲第1項に記載のものにおいて、予め900°C〜1300°Cの範囲で加熱して焼成した、溶鋼表面被覆剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、各種精錬炉から出鋼をされた溶鋼表面を被覆して酸化防止、温度降下抑制を図る溶鋼表面被覆剤に関し、特に、溶鋼精錬清浄作用を兼備させるよう改良を加えたものである。

精錬炉から出鋼された溶鋼は、これを取鋼で受け取り、さらに取鋼から鋳造場へ移し、そこで造塊に又は連続に鋳造をされるものである。出鋼から鋳造終了までの時間は、出鋼量にもよるが、ノッチャージ/時間前後を要するのが普通である。その間、溶鋼は取鋼内で保持されている。出鋼時に約1600°C以上の高温の溶鋼は直接大気に露出すると酸化物を形成したり皮張りを起こした温度低下したりして鋳造不能等のトラブルが生ずるので、それらを回避するよう受鋼後の取鋼の溶鋼の表面に被覆剤を添加する。

従来、溶鋼表面の酸化防止をするとともに、長時間保温断熱して温度降下を防ぐために、焼モミが一般に用いられている。この焼モミは、保温断熱効果にすぐれているため一般的によく用いられてきたのであるが、(1)粉塵による環境汚染、(2)浸炭による鋼種制限、(3)委節性による供給不安定、等の問題があるため、焼モミに代る被覆剤の提案が種々になされている現状である。しかし、新規提案に係る代替焼モミは、以

下に示す諸欠点があるため、結局、焼モミを炭素化するとところまでは行っていない。それら代替物は大別すると、保温性物質、発熱性物質、高融点物質の単独物又は混成物となる。それぞれに次の特性がある。

(I) 保温性物質：真珠岩、黒曜石、蛭石、頁石、シラス等の発泡体粉、未発泡粉で、その嵩高い性質により保温断熱効果を狙っているものであるが、約 1100°C で収縮焼結して嵩高い性質が失われるので、長時間の保温効果が望めない。

(II) 発熱性物質：アルミ残灰、金属粉であるが、発熱速度の調節、発熱による環境汚染に問題点がある。

(III) 高融点物質：生石灰、マグネシア、アルミ残灰等で、上記(I)、(II)の物質と併用されることが多く、結局、保温断熱効果は少ない。

結局のところ、上記(I)、(II)、(III)の単独あるいは混成物質は、焼モミを炭素化できないので、焼モミが使用されるという実情である。

性スラグ、 $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-(\text{CaF}_2)-(\text{Al}_2\text{O}_3)$ がよく用いられる。

ところがこうした精錬・酸化防止の両効果を目的とした従来の被覆剤は、他面において必要な保温断熱効果が全く望めず、それゆえ、取鍋内精錬期の溶鋼温度の降下が頗る大となり、その対策のために、取鍋内精錬処理時間の短縮、出鋼温度上昇等の工夫がなされることとなる。しかし、こうした工夫はそれ自体が問題であるし、また、このような工夫によつてもなお鑄造期の溶鋼温度降下を防ぐために、さらに焼モミ等の保温断熱物質が必要である。

さらに、取鍋と連続鑄造鑄型間に位置し、ストランド缶分や鑄型内への溶鋼注入調節を主目的とするタンディッシュ鋼内での溶鋼表面からの放熱による温度降下が加わってくる。このタンディッシュ内容鋼の酸化防止のためには、ガスシール法があるが、この方法によると温度降下により鑄造に支障が出ることになる場合があり、そのような場合には、保温断熱性を兼ね備

上記は、単に保温、断熱効果の面から従来物質の諸問題をみたのであるが、近年、さらにもう一つの問題点の解決が要求されてきている。それは、高品質鋼の要求が特に近年強くなつてきていることである。

近年、ますます厳しくなる高品質鋼の要請、またその安定溶製の必要性に鑑み、出鋼溶鋼の精錬(炉外精錬といわれる)が一般化する傾向にあり、その一環として、「取鍋内精錬」が実施されるようになってきた。取鍋内精錬は、復リン防止、脱イオウ、脱酸(介在物吸収)が主目的とされ、最近では、脱リンも可能になつてきた。このような取鍋精錬のため種々に提案されている方法は、精錬炉スラグを取鍋内に入れないスラグ・カットが前提条件であるから、取鍋精錬される溶鋼表面に添加する被覆剤に、酸化防止作用の他に精錬作用をあわせもたせるということになる。たとえば、脱イオウのためには、塩基性スラグ、 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ が用いられ、脱酸・復リン防止のためには、中

えた被覆剤として、こゝでもやつぱり焼モミが用いられるということになつてしまふ。またこの場合には、取鍋からタンディッシュへの注入流によつて被覆剤が溶鋼中に巻き込まれることがないように堰を設け、その堰の内側に溶鋼を注入し、堰の外側とタンディッシュ壁間の溶鋼表面へ被覆剤を添加すると習つた手段や、あるいは、ロングノズルを使用する手段がとられている。

このようなタンディッシュ鋼中にあつても溶鋼清浄作用を付与する方法が、近年の製鋼技術の著しい進歩に応じて採用され始めた。即ち、タンディッシュへの溶鋼注入流によつて鋼中の不純物(特に、 Al_2O_3 系介在物)を溶鋼表面に浮上させ、被覆スラグに捕捉溶解させて溶鋼の清浄化を図ろうとする方法であり、精錬工程の省略、時間短縮を期待するものである。しかし、従来使用の焼モミには、鋼中不純物の捕捉溶解能力が全く望めないため、当初の目的は達成できないでいる。この目的だけを達成するためな

ら、たとえば、 $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ を主体とする鋼中不純物捕捉溶解能力を有する前述した被覆剤でよいのだが、長時間保温断熱効果が期待できないことも前述した通りである。そこで両効果を得ようとする、不純物捕捉剤と焼モミとの二者併用ということになるが、これでは工程の繁雑化を招き、どつちつかずのことにもなりかねない現状である。

以上の通り、溶鋼表面被覆剤は、取鍋やタンディッシュ鍋の溶鋼の温度低下を防ぐことだけに元来目的があつたものであるが、これら鍋内での精錬、清浄処理技術の進歩に応じて、処理目的に照らした組成を持つものへと改良が進められ、あるいはその目的のための組成をもつた添加剤が投棄され、そういう改良剤などが種々に提案され実施化もなされているのであるが、いづれも、今度は逆に保温断熱効果が乏しいか、初めからこの効果は念頭に置かないものとして考えられたものである。

両性能を兼備する物質の提供がむづかしい理

、核となる多孔質発泡体の表面に以下に述べる混合物を被覆して層を形成させた粒状物で、核となる粒状体に被覆層を安定的に表層化するため適切なバインダーを用いてつくつた表層化粒体状物質であり、単に、粒状核物質に粉状物質をまぶせたものではない。断面が第1図に示される球状体である。多孔質発泡体の素材は、真珠岩、黒曜石、蛭石、シラス等で、前述した保温性物質に該当している。発泡体は、急激加熱などによつて得られる嵩高いものである。粒径が $3\text{mm}\sim 20\text{mm}$ のものが主体になる。後の工程の造粒の際に、これらの径のものが主体になるように製造される。粒径 3mm 以下のものでは、加熱形成してできる中空体の融着スラグ化が速くなり過ぎ、嵩減少により長時間の保温断熱効果が期待できなくなり、一方、粒径 20mm 以上のものが主体になると、造粒工程でのコーティングが困難になる。好ましくは、粒径 $5\sim 15\text{mm}$ のものを主体にする。他の成分との比較で、 $2\sim 30$ 重量部とする。 2 重量部以下では、造粒物とし

由は、精錬清浄効果を得るためには、溶鋼と接する部分から徐々にスラグ化しスラグと溶鋼との反応を起こさせるために、溶鋼温度より低温で溶融スラグ化する組成が必要となり、精錬清浄作用と保温断熱性とは矛盾するのが本質的だからである。

本発明は、多孔質発泡体 $2\sim 30$ 重量部の表面に、塩基性物質 $40\sim 90$ 重量部、酸性物質もしくは Al_2O_3 質物質 $5\sim 50$ 重量部、融点調整用物質 30 重量部以下、滓化速度調整用物質 15 重量部以下から成る混合物を、バインダーを用いて被覆した造粒物で、 $900^\circ\text{C}\sim 1300^\circ\text{C}$ に加熱したときに中空状態になることを特徴とする溶鋼表面被覆剤を提供することにより、溶鋼からの熱によつて被覆層中に中空状態の粒を生ぜしめ、高温下においてもなおかつ嵩高さを保持する物理的作用を得て、両性効果を達成することを目的とする。

以下、本発明を実施例を参照しながら具体的に詳しく述べると、本発明の溶鋼表面被覆剤は

ての核として不足し、 30 重量部以上では、コーティング層の絶対量不足となる。好ましくは、 $5\sim 20$ 重量部である。

層となる混合物は、塩基性物質と、酸性物質もしくは Al_2O_3 質物質と、融点調整用物質と、滓化速度調整用物質とから成る。

塩基性物質は、生石灰、石灰岩、ドロマイト、高炉鉄滓、電気炉鉄滓、高炉セメント、ポルトランドセメント、モノカルシウム・シリケート、ダイカルシウム・シリケート、珪灰石、合成クオラストナイト等が使用できる。 $40\sim 90$ 重量部とする。 40 重量部以下では、精錬清浄効果が低く、 90 重量部以上では、高融点化して、溶鋼熱で十分にスラグ化せず、精錬清浄効果がやはり乏しくなる。

酸性物質としては、フライアッシュ、珪石、珪砂、レンガ粉、ガラス粉、前述の多孔質発泡体粉末等が使用できる。 Al_2O_3 質物質としては、ボーキサイト、各種アルミナ、アルミナレンガ粉、活性アルミナ廃滓、アルミ残灰、バナジウ

この表で、 Δ は転動造粒による本発明品で、粘結剤としてOMOを用いているが、これは物性に影響しない。 Δ は造粒化されていないので役に立たないものであり、また、収縮実験をしても意味がない。 Δ と Δ は、粉末状発泡体を用い、一方は押し造粒で造粒化しているが、他方は、粉末のままのもの、 Δ ～ Δ は、未発泡体を素材としたもので、詳しい分け方は、表記の通りである。最終組成と融点が Δ ～ Δ について等しくなるように各配合が調整されており、各配合ともに、その成分値は次の第2表に示される。

第 2 表

成 分 値 (%)							融 点 ($^{\circ}$ C)
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	I _g -Loss	
40.0	31.1	3.2	1.1	2.9	0.5	17.3	1280

その試験結果を第3図に示す。この図から判るように、発泡体で粉末状のもの、未発泡

体で粒状のものが用いられたときは、それが核となつて造粒体に仕上げられたかどうかに関係なく大体同じような物性を示し(Δ ～ Δ)、また、粒状発泡体を用いられていても造粒化されないもの(試料No2)は、核となるべきものと皮層になるべきものとが分離してしまつて嵩比重の比較のためのテストができず、実際に何ら役に立たないものになる。5～10mmの粒径の発泡体が核となつて造粒化された本発明品である Δ のものだけが、図のように、他のものに較べて問題となる高温領域で特別に小さな収縮率を示し、嵩比重は格段に小さい。ここで収縮率は、加熱前の試料長さを L_0 、加熱後の試料長さを L_t とし、 $(L_0 - L_t) / L_0 \cdot 100$ で示してあるから、本発明品は格段にすぐれた非収縮性を示している。

次に、本発明品を実験に使つたテストをしてみた結果を示す。第3表は、鍋の種類、大きさ、精錬清浄目的に分けて、それぞれについて配合を示したものである。たとえば、テスト1は

第 3 表

		1	2	3
適用鍋 (容量)		取 鍋 (150Ton)	取 鍋 (250Ton)	T/D 鍋 (10Ton)
精 錬 清 浄 目 的		脱 S	脱 O ₂	脱 O ₂
多 孔 質	焦炭石 (3～5mm)	5		10
	焦炭石 (5～10mm)	-	5	
	焦炭石 (3～5mm)	-	5	
塩 基 性 物 質	生石灰	10		
	石灰岩	30		
	ドロマイト	10		
	ポルトランドセメント	-		10
	モノカルシウム-シリケート	-	30	
	ダイカルシウム-シリケート	-	30	20
酸 性 物 質	ワオラストナイト	-		15
	フライアッシュ	-	7	
	ケイ石	-	3	
	ガラス屑	-		5
	レンガ屑	-		5
Δ 発 泡 体 質 物 質	バーキサイト	5		-
	電解アルミナ	10		-
	アルミ残灰	5		-
融 点 調 整 剤	蛍石	20		3
	水晶石	-		2
	弗化ソーダ	-	5	-
	炭酸ソーダ	-	5	-

、150ton 溶鋼の取鍋を使つて脱硝性能を調べるための実験で、その実験に使う本発明品の成分量を縦列に分量比で示してある。試験結果をもとめて書いたものが第4表で、表中には比較のため従来事項をもあわせて記してある。たとえば、テスト1では、取鍋150ton で脱硝効果を見ている。鍋内での保持時間は表中に区分けした通りで受鍋から出鍋までの総時間は90分である。従来の被覆材料は、脱硝のため、CaO・Al₂O₃・CaF₂、スラグを500kg、鋳造のため焼モミを100kg使用した。これは、従来、最良の効果を得ることができる例である。本発明品は600kgが用いられている。

テスト1の結果によると温度降下は従来と大差なくかえつて本発明の方がすぐれている傾向にある。精錬効果は同等である。従来品、本発明品はどちらもほとんど同じ結果を示す。

炭化高純度型	コークス 餅状黒鉛 酸化黒鉛	-	-	5
		-	-	5
		-	-	5
溶剤	水ガラスナフ(10分)	5	10	5
	C M C	2	0.5	5
乾燥・脱炭温度(°C)		1100°C	250°C	300°C

不発明 試 験 法	1	2	3
鋼 谷 量	取 鋼 150Ton	取 鋼 250Ton	タンディブシ 30Ton
目 的	取 鋼 脱 炭	取 鋼 脱 O ₂ (介在物除去)	介在物除去
溶鋼保持 時間 (鋼内)	脱 炭 20分 解 造 60分 その他 10分	脱 O ₂ 15分 解 造 90分 その他 15分	解 造 60分 (150Ton取鋼)
被覆剤量 従 来	脱炭:CaO-Al ₂ O ₃ -CaF ₂ スラグ300kg 解造:脱モミ100kg	脱O ₂ :CaO-B ₂ O ₃ スラグ 700kg 解造:脱モミ150kg	脱モミ50kg
不発明	600kg	800kg	200kg

温度降下 従 来	20°C 19°C	18°C 16°C	17°C 10°C
保温効果 従 来	不発明	不発明	効果なし 効果あり
鋼 種	鋼 種	鋼 種	鋼 種

嵩高い物質であることに着目して保温効果を狙うときに普通に考えられる仕方で発泡性無機質を用いるときは、約1100°Cで収縮焼結してしまうので(普通に考えられる仕方とは、発泡性無機質を粒度、造粒の是非にとんちやくせずを用いること、具体的には、 $\phi 2 \sim \phi 8$ のような用い方をいう)、溶鋼表面に被覆するとすぐに嵩高さが消失してしまう。1600°C以上の溶鋼の被覆剤として用いると、スラグ化速度はますます速くなり、嵩高さを長時間にわたって維持することはますます困難である(溶融スラグ化して中空体状のものに仕上げる方法も考えられるが、小粒径のものしかつくれず、また、小粒径の

ものをつくるのにコストが格段に高くなつてしまい、目的を達成できないことも別のテストで判つている)。

本発明は、1100°Cで収縮、焼結するという従来なら不利に思える上記性質を逆に利用し、その利用に当たつて、まず、必要な粒径をもつ発泡粒状体をつくり、この粒状体のまわりに被覆層をかなり厚くつくる、というアイデアに立っている。適切な性質をもつた外層をつくつておくと、後の多孔質発泡体の収縮温度に加熱したとき、核は確かに収縮するが、第2図に示されるように、収縮するとき、外層の内面に吸着されて付着し、2層状になり、一方外層の収縮はほとんどないので、嵩高さは依然として維持されることになる。

1100°Cからさらに温度を上げて加熱すると、付着内層と外殻層とが反応を起こし、反応生成物融点で共融し始めるが、気泡を含んだ状態で融着しつつ溶融して行くので、嵩の持続性が長時間に及ぶ。内部の核となつているB₂O₃質発泡

体の収縮温度と、外層と反応してできる生成物の共融点ないしは融点との差が大きければ大きいだけ、中空殻状態を保持する温度域が広がる。研究を進めて行く間に、900°C~1300°Cで中空状を呈し、1200°C~1500°Cで反応生成物融点となるときの組成の造粒物が、保温精錬の両性能をもつことが具体的に判つてきた。

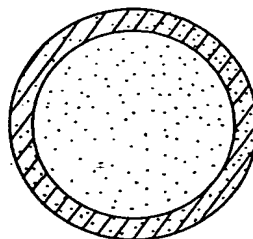
このような理由に裏付けられる試験結果を示す第4表から判るように、モミなどを使う従来法と本発明法とでは、ほとんど性能は同じで、むしろ、本発明の方がよいことを示す傾向をみることができるわけであるから、従来の脱炭のために必要であつた人的作業が全くなりただ単に被覆剤として投入すればよいこと、焼モミを使わないですむので焼モミの欠陥を完全に回避できることとの2点から、本発明の格段の進歩が了解され、保温断熱の他に精錬清浄作用を強く要求されるようになった現代精錬技術に貢献すること頗る大である。

4. 図面の簡単な説明

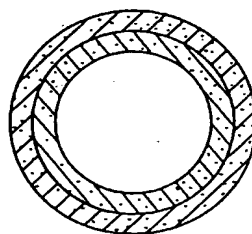
第ノ図、第ノ図は本発明品の収縮前後の違いを示す塩大断面図、第ノ図は収縮率比較のための実験結果を示すグラフである。

出願人 坂井化学工業株式会社
代理人 長 石 義 雄

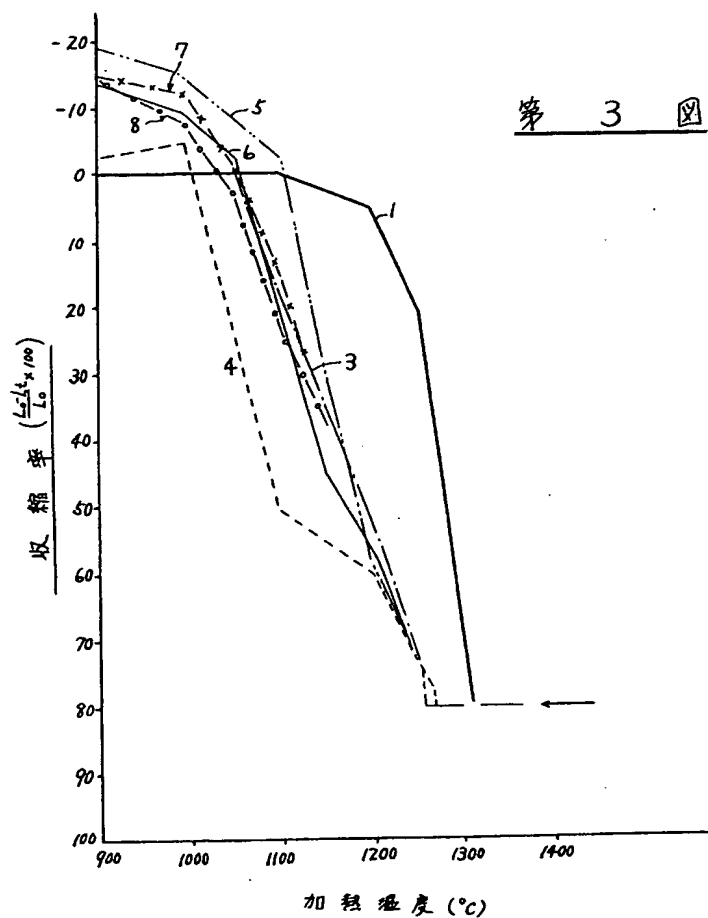
第 1 回



第 2 圖



第 3 圖



昭和 55 年 10 月 20 日

特許庁長官 島 田 春 樹 殿

1. 事件の表示 昭和 55 年特許願第 131006 号 ✓
2. 発明の名称 浴 槽 表 面 被 覆 剤
ヨウソクヘンミツキ

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神戸市須磨区大池町 3 丁目 1 番 26 号
坂 井 化 学 工 業 株 式 有 限 公 司
イカガキコウギヤ

4. 代 理 人

住 所 神戸市生田区相生町 4 丁目 2 番 地
氏 名 (7868) 長 石 義 雄

5. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄。

6. 補正の内容

- ① 明細書第 5 頁第 13 ~ 第 14 行目の「ストランド区分」を「ストランド区分」と補正する。
② 同第 7 頁第 13 行目の「添加剤が投棄され、」を「添加剤が投入され、」と補正する。
③ 同第 16 頁第 1 . . 6 . . 9 行目の「脱硝」を「脱硫」と補正する。

以 上

